

253

2232

UB Braunschweig

84



2232-253-3

*Dr. M. Müller
zum freiw. Pring
an d. Prof.*

232-253 3

HOMOCINCHONIDIN

UND

JODAETHYL.

—••••—
INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT DER
UNIVERSITÄT FREIBURG I. BREISGAU

VON

HERMANN BUCHLER
AUS BRAUNSCHWEIG.



—••••—
FREIBURG I. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.

1878.

Seinen Eltern

in

dankbarer Liebe

gewidmet.

Homocinchonidin und Jodaethyl.

Vor Kurzem hat O. Hesse¹⁾ in einer vorläufigen Mittheilung mit mehreren andern in der Chinarinde vorkommenden Alkaloiden, eins beschrieben, das vorher wohl als selbstständiges Individuum erkannt²⁾ war, jedoch noch nicht seiner Stellung zu den übrigen Chinaalkaloiden nach bestimmt und in dieselben eingereiht war. Hesse nennt dasselbe Homocinchonidin; er beschreibt es als sehr ähnlich dem Cinchonidin, mit dem es auch zusammen vorkommt. Die bis jetzt über diese interessante Base vorliegenden Angaben beschränken sich auf das Folgende:

Das salzsaure Homocinchonidin krystallisirt nach Hesse in gleichem Krystallsystem und mit gleich viel Wasser, wie das salzsaure Cinchonidin; das schwefelsaure Salz ist ebenfalls dem schwefelsauren Cinchonidin im Wassergehalt gleich, in der Form sehr ähnlich; während aber das letztere seine Form, die langen durch-

¹⁾ Berl. Ber. X. 2156.

²⁾ Nach den Angaben von Hesse, von Koch (Pharmaceutische Post 10. 207. 1877) als Cinchoniden beschrieben. O. Popp untersuchte in Braunschweig, Winter 75/76 dasselbe Alkaloid wurde jedoch durch eine Krankheit an der Vollendung verhindert.

sichtigen Nadeln beim Trocknen bei 100° beibehält, schrumpft das Homocinchonidinsulfat meist, indem es seinen Wassergehalt verliert, zusammen und bildet dann harte, hornartige Massen.

Das salzsaure Salz des Homocinchonidins krystallisiert aus verdünnter Lösung in bedeutend grösseren Formen als das salzsaure Cinchonidin.

Der Umstand, dass man das schwefelsaure Homocinchonidin meist nicht in seidenen Nadeln krystallisiert erhält, sondern dass es sich als gallertartige Masse abscheidet, ebenso wie seine Neigung, übersättigte Lösungen zu bilden, endlich, dass das Gemisch beider Sulfate niemals zusammenkrystallisiert, sondern die langen, kräftigen Nadeln des Cinchonidinsulfats deutlich getrennt neben den weissen, schwammigen Massen des Homocinchonidinsulfats sich ausscheiden, erleichtern die Trennung beider und boten mir die Mittel zur Reindarstellung des Homocinchonidins. Das Rohmaterial für meine Untersuchungen erhielt ich aus der Chininfabrik Braunschweig, dasselbe enthielt nur noch geringe Mengen Cinchonidin beigemischt: Für die Reindarstellung habe ich den folgenden Weg als den besten gefunden:

Das schwefelsaure Salz des Gemenges wird in heissem Wasser gelöst; beim Erkalten scheidet sich zuerst das Cinchonidinsulfat aus und kann manchmal durch Abgiessen der noch heissen Lösungen zum grössten Theil entfernt werden. Beim Erkalten einer concentrirten Lösung erstarrt die ganze Masse, die Cinchonidinsalzkristalle scheiden sich, leicht kenntlich durch ihre Länge, Durchsichtigkeit und Härte, in der weissen Masse, theils

an den Wänden, theils an der Oberfläche, manchmal in Drusen aus und können mechanisch leicht getrennt werden. Nach vier bis fünfmaliger Wiederholung derselben Operation sind meistens keine Cinchonidinsulfat-Nadeln mehr bemerkbar.

Das schwefelsaure Salz des Homocinchonidins wurde in heisser Lösung mit Chlorbaryum versetzt und das entstandene salzsaure Salz vom schwefelsauren Baryt abfiltrirt, mehrmals mit Kohle gekocht und zum Krystallisiren hingestellt. Die Krystalle des salzsauren Salzes scheiden sich schwach gelblich gefärbt in harten, grossen, durchsichtigen Platten aus, selten in Form von Doppelpyramiden. Sie enthalten ein Molekül Krystallwasser. Aus der Lösung des salzsauren Salzes erhält man mit Ammoniak oder Aetzkali die Base abgeschieden. In heissem, starkem Alkohol gelöst scheidet sie sich in prächtig lichtbrechenden Prismen beim Erkalten aus, die wasserfrei sind, in Lösung das polarisirte Licht nach links ablenken etc.

Die so erhaltenen Krystalle wurden noch mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt und nach dem Trocknen bei 105° zur Analyse benutzt.

Hesse gibt dem Homocinchonidin die Formel $C_{19}H_{22}N_2O$, so dass es sich um CH_2 , die es weniger enthält, vom Cinchonidin und Cinchonin unterscheidet. Die von mir mit der gereinigten Base ausgeführten Verbrennungen bestätigen die Formel Hesse's:

0,2215 gr. gaben 0,6241 gr. Kohlensäure und 0,1655 gr. Wasser = 0,1702 gr. C und 0,0173 gr. H oder 76,85% C und 7,8% H;

0,2335 gr. gaben 0,6580 gr. Kohlensäure und 0,1650 gr. Wasser = 0,1795 gr. C und 0,01733 gr. H oder 76,87% C und 7,8% H;

0,1575 gr. gaben 0,4475 gr. Kohlensäure und 0,1074

gr. Wasser = 0,1220 gr. C und 0,01190 gr. H oder 77,46% C und 7,6% H;

0,1790 gr. gaben 0,5075 gr. Kohlensäure und 0,1265 gr. Wasser = 0,1383 gr. C und 0,0141 gr. H oder 77,3% C und 7,8% H;

0,2865 gr. gaben 25 cc. Stickstoff bei 10° und 721^{mm} Druck oder 9,9% N;

0,3110 gr. gaben 27 cc. Stickstoff bei 12° und 706^{mm} Druck oder 9,54% N;

	berechnet	gefunden	im Mittel
C ₁₉ = 228	77,57	77,15	
H ₂₂ = 22	7,48	7,75	
N ₂ = 28	9,52	9,7	
O = 16	5,43	—	
	100,00		

Gefunden wurde:

C	76,9	76,9	77,3	77,5	—	—
H	7,8	7,8	7,8	7,6	—	—
N	—	—	—	—	9,5	9,9
O	—	—	—	—	—	—

Die Formel C₂₀H₂₄N₂O verlangt:

C =	77,91
H =	7,8
N =	9,09
O =	5,2
	100,00

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. A. Claus habe ich, nach vorhergegangener Verständigung mit Hrn. Hesse, das Verhalten des Homocinchonidin's gegen Jodaethyl und die weiteren Zersetzungen der erhaltenen Jodaethylverbindungen näher studirt.

Jodaethylhomocinchonidin.

Im Jahre 1854 hat Strecker ¹⁾ die Jodaethylverbindung des Chinins dargestellt; er löst das Chinin in absolutem Alkohol oder Aether und setzt die berechnete Menge Jodaethyl hinzu; die Abscheidung der Jodaethylverbindung findet nach einiger Zeit statt in Nadeln, die beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser farblos erhalten werden.

Verfährt man beim Homocinchonidin ebenso, löst man dasselbe nemlich in absolutem Alkohol und fügt die berechnete Menge (1 Molekül) Jodaethyl hinzu, so erhält man meist erst nach einem oder zwei Tagen eine reichliche Menge langer Nadeln, die abgepresst und aus heissem Wasser umkrystallisirt, leicht rein, weiss in concentrisch gruppirten langen seidenen Nadeln erhalten werden; ebenso erhält man die Verbindung in der Wärme, wenn man das Homocinchonidin und Jodaethyl mit absolutem Alkohol in verschlossenen Flaschen eine Stunde auf 100° erwärmt: In letzterem Falle erhält man immer rothe Massen, deren Reinigung weniger bequem ist als in ersterem und erst nach öfterem Umkrystallisiren aus heissem Wasser gelingt.

Die Nadeln lösen sich in kaltem Wasser schwer, in Alkohol und heissem Wasser leichter; in Aether sind sie unlöslich; sie schmelzen bei 261°, indem sie sich zer-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 61. 163.

setzen; die Masse färbt sich dabei dunkelbraun und bläht sich stark auf. Sie verändern sich nicht beim Trocknen bei 105° und enthalten kein Krystallwasser.

Die Analyse ergab:

0,2401 gr. gaben 0,4950 Kohlensäure und 0,1315 Wasser; gleich 0,135 gr. C und 0,0146 H 0,245 gr. gaben 0,128 gr. Jodsilber.

		verlangt	gefunden
C	21 == 252	56	56,23
H	27 == 27	6	6,1
N	2 == 28	6,22	—
O	== 16	3,56	—
J	== 127	28,22	28,16
		<hr/>	
		100,00	

Aus der heissen wässrigen Lösung fällt salpetersaures Silber alles Jod als Jodsilber, während salpetersaures Salz entsteht.

In gleicher Weise werden durch Doppelzersetzung anderer Silbersalze mit Jodaethylhomocinchonidin die entsprechenden Salze der Aethylhomocinchonidinaethylammoniumbase erhalten.

Das schwefelsaure Salz und das salpetersaure Salz erhält man beim Eindampfen der Lösungen als ölige Massen, die erst nach geraumer Zeit krystallinisch werden. Mit schwefelsaurem Silber scheint das schwefelsaure Salz ein Doppelsalz zu geben, denn bei Ueberschuss des ersteren erhält man beim Eindampfen der wässrigen Lösung ein in schönen Blättchen krystallisirendes Salz das noch Silber enthält.

Das Chloraethylhomocinchonidin erhält man leicht, wenn die wässrige Lösung des salpetersauren Salzes mit einer Lösung von Kochsalz versetzt und eingedampft wird, es krystallisirt dann die Chloraethylverbindung, der

Jodaethylverbindung sehr ähnlich, in langen Nadeln aus. Die Verbindung ist in Wasser sehr leicht löslich, ebenso in Alkohol, unlöslich in Aether, bei 110° getrocknet verliert sie 1 Molekül Krystallwasser.

1,240 gr. lufttrockenes Salz gab 0,071 gr. Wasser.
0,8573 gr. gaben 0,3458 gr. Chlorsilber.

	berechnet	gefunden
1 H ₂ O	5,02%	5,7 %
Cl	9,9 %	9,98%

Von salpetersaurem Silber wird es zersetzt in Chlorsilber und das salpetersaure Salz der Ammoniumbase.

Mit Salzsäure und Platinchlorid versetzt, erhält man eine gelbrothe Fällung des Platindoppelsalzes, welches in vielem kochenden, leichter in angesäuertem, Wasser löslich ist, und in prismatischer Form aus seiner Lösung krystallisirt erhalten werden kann.

Das Platindoppelsalz enthält zwei Moleküle Krystallwasser von denen eins bei 105° das andere gegen 150° entweicht.

0,5153 gr. des lufttrockenen Salzes gab bei 105° getrocknet 0,0128 Wasser, oder 2,49%; bei 150° 0,0262 gr. Wasser oder 5,1%;

1 Mol. Wasser verlangt . . .	2,4
2 " " " " . . .	4,7

0,6335 gr. des bei 105° getrockneten Salzes gaben 0,1658 gr. Platin.

C ₁₉ H ₂₂ N ₂ O, C ₂ H ₅ Cl, HCl, PtCl ₄ - - 1 H ₂ O	
verlangt . . .	26,26 Pt
gefunden . . .	26,2 "

Durch Versetzen mit frisch gefälltem feuchtem Silberoxyd erhält man aus der Lösung des Jodaethylhomocinchonidins die Ammoniumbase, einen in Wasser und Alkohol leicht löslichen Körper, der sehr stark alkalisch reagirt, Ammoniumsalze beim Kochen zersetzt und begierig aus der Luft Kohlensäure anzieht.

Ueber Schwefelsäure im Exsiccator eingedampft, liefert die wässrige Lösung eine schmierige hygroskopische Masse, die bisher nicht in zur Analyse geeignetem Zustand erhalten werden konnte.

Die wässrige Lösung des Aethylhomocinchonidinammoniumoxydhydrats wird weder durch Ammoniak noch durch Aetzkalklösung gefällt. Die Ammoniumbase sowohl wie ihre Salze haben einen intensiv bitteren Geschmack.

Vergleicht man die angegebenen Eigenschaften des Jodaethylhomocinchonidins mit denen der Jodaethylverbindungen der übrigen Chinaalkaloide, wie sie von Strecker ¹⁾ Stahlschmidt ²⁾ und Howard ³⁾ beschrieben worden sind, so ergibt sich ein durchaus ähnliches Verhalten des Homocinchonidins den andern Alkaloiden gegenüber.

¹⁾ A. u. O. Seite 166, 167.

²⁾ An Ch. Pharm. 90. 223.

³⁾ Chem. Soc. 2 (2) 11, p. 1177.

Jodaethylhomocinchonidin und Säuren.

Versetzt man eine wässrige Lösung von Jodaethylhomocinchonidin in der Kälte mit verdünnten Mineralsäuren, so bemerkt man entweder sogleich oder nach einiger Zeit, dass die farblose Flüssigkeit gelbgefärbt wird, worauf dann Trübung erfolgt. Aus der Flüssigkeit setzt sich nach und nach ein dunkler theerartiger Körper ab. Geringe Mengen Säure bringen diese Wirkung erst nach längerem Stehen hervor und in langsamer Folge, Salpetersäure in nicht zu geringer Menge sofort.

Giesst man die Flüssigkeit von dem Niederschlage ab und wäscht diesen mit Wasser, so erhält man nach dem Trocknen über Schwefelsäure eine metallisch glänzende, schwere, dunkelgefärbte Jodverbindung, die in Alkohol und Aether, nicht in Wasser löslich ist; beim Kochen mit vielem Wasser gibt sie ihr Jod ab, und nach einiger Zeit erhält man die unveränderte Jodaethylverbindung in ihrer charakteristischen Form.

Die Verbindung erwies sich durch die Analyse als ein Trijodid, welches beim Behandeln mit Silbersalpeter alles Jod als Jodsilber abscheidet.

0,4000 gr. im Exsiccator getrocknete Substanz gab
0,3975 AgJ = 53,75% J.

$C_{19}H_{22}N_2O \cdot C_2H_5J \cdot J_2$ verlangt . . .	53,98% J.
gefunden . . .	53,75% J.

Die Frage, was neben dem Trijodid entsteht, wurde in folgender Weise beantwortet:

Eine Lösung von Jodaethylhomocinchonidin wurde mit Schwefelsäure versetzt, das ausgeschiedene Trijodid entfernt, und die Lösung auf dem Wasserbad eingedampft. Dabei scheiden sich noch weitere Mengen des Trijodids aus, die von Zeit zu Zeit entfernt wurden. Nachdem diese Ausscheidung aufgehört hat und die Flüssigkeit kein Jod mehr enthält (es tritt beim Eindampfen neben Jodgeruch noch der Geruch nach schwefliger Säure auf) wird die Schwefelsäure mit Baryt gefällt, der überschüssige Baryt mit Kohlensäure entfernt und das Filtrat mit Salzsäure neutralisirt. Beim Verdampfen der verdünnten Lösung erhält man die schönen Nadeln des Chloraethylhomocinchonidins, aus dessen Lösung weder Ammoniak noch Aetzkali eine Fällung gibt, ein Beweis, dass ein Salz der unveränderten Ammoniumbase vorliegt. Mit Salzsäure und Platinchlorid erhält man das Platin-Doppelsalz:

Das bei 105° getrocknete Salz verliert 1 Molekül Krystallwasser, das zweite dagegen erst gegen 150°.

0,1718 gr. bei 105° getrocknet gaben 0,0442 gr. Pt oder 25,8% Pt.

$C_{19}H_{22}N_2O \cdot C_2H_5Cl \cdot HCl \cdot PtCl_4 + 1 H_2O$
verlangt 26,16% Pt.

Die Reaction verläuft also nach der Gleichung:
 $3(X \cdot C_2H_5J) + H_2SO_4 = X \cdot C_2H_5J \cdot J_2 + X_2 \cdot SO_4 + H_2$,
wobei die 2 freiwerdenden H Atome eine Reduction eines Theiles der überschüssigen Schwefelsäure bewirken.

Pelletier¹⁾, der zuerst die Einwirkung des Jod's auf die organischen Basen untersuchte, bemerkte auch die Eigenschaft der jodwasserstoffsäuren Salze mit Jod-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 22. 120.

säure Jod abzuscheiden, das mit einem Theil der Jodwasserstoff-Verbindung zu poly-(tri-)jodiden sich vereinigte.

Ähnliches bemerkt Jörgensen¹⁾ bei den stark sauren, jodwasserstoffsäuren Alkaloiden wenn sie freiwilliger Oxydation unterworfen wurden; auch er erhielt in diesem Fall die Trijodide der Alkaloide als theerartige Masse. Hier bei der Jodaethylverbindung genügt ein geringer Anstoss um die Abscheidung des Jods zu veranlassen.

Wenn man nach Jörgensen's Reaction zu einer wässrigen Lösung des Jodaethylhomocinchonidins in der Wärme Jod-Jodkalium-Lösung setzt, so erhält man ebenso das Trijodid als theerartigen dunklen Körper, der am Rande des Gefässes sich absetzt, leicht löslich in Weingeist ist, mit Wasser gekocht Jod abgibt u. s. f., überhaupt sich wie das oben beschriebene Trijodid verhält.

¹⁾ J. pr. Ch. NF III. 145.

Jodaethylhomocinchonidin und Jodaethyl.

Erwärmt man Jodaethylhomocinchonidin zu einem Molekül mit einem Molekül Jodaethyl im zugeschmolzenen Rohre sechs bis acht Stunden auf 120°, so färbt sich die Masse von geringer Menge Zersetzungsprodukten und freiem Jod dunkel. Nach dem Entfernen des unveränderten Jodaethyls erhält man durch Behandeln mit Wasser einen Theil sehr leicht in Lösung, ein anderer Theil ist schwer löslich: Letzterer ist zum grössten Theil unverändertes Jodaethylhomocinchonidin und wird aus kochendem Wasser leicht in seiner charakteristischen Form erhalten, zum Theil ein rothes Harz.

Der leicht lösliche Theil dagegen krystallisirt beim Eindampfen des Wassers in gelben Prismen. Dampft man zu weit ein, so scheidet sich der Körper als Oel aus, das erst nach längerer Zeit zu Krystallen sich umwandelt. Diese gelben Krystalle sind schwer löslich in absolutem Alkohol und können daraus beim Erkalten der kochenden Lösung leicht rein erhalten werden. Auch in diesem Falle krystallisiren sie in prismatischer Form.

Dieselben Krystalle erhielt ich in einem Falle, wo eine Lösung von Homocinchonidin in absolutem Alkohol mit überschüssigem Jodaethyl etwa zwei Monate zusammengestanden hatte.

Die aus Wasser auskrystallisirten Prismen enthalten

ein Molekül Krystallwasser, das bei 105° entweicht. Dasselbe wird mit Begierde wieder angezogen, die Krystalle schmelzen bei 255° unter Zersetzung, lösen sich, wie erwähnt, leicht in Wasser, schwer in absolutem Alkohol und sind unlöslich in Aether. Sie können daher durch letztern aus alkoholischer Lösung ausgefällt werden. Beim Kochen mit salpetersaurem Silber geben sie alles Jod an das Silber ab. — Aetzalkalien geben keine Fällung, die wässrige Lösung reagirt neutral.

0,6660 gr. lufttrocken gaben 0,0180 Wasser oder 3 $\%$;

0,4643 gr. wasserfrei gaben 0,3576 Jodsilber oder 41,6 $\%$, — auf wasserhaltiges Salz berechnet also 40,4 $\%$;

0,1140 gr. Substanz lufttrocken gaben 0,0851 gr. Jodsilber, oder 40,4 $\%$ Jod.

0,4793 gr. lufttrocken gaben 0,2444 Wasser und 0,7851 Kohlensäure = 0,0272 gr. H und 0,2141 grm. C oder 5,7 $\%$ H und 44,65 $\%$ C;

Diese Zahlen führen zu der Formel:



		Gefunden
C_{23}	44,23	44,65
H_{32}	5,13	5,41)
N_2	4,49	—
O	2,56	—
J_2	40,7	40,4
1 H_2O	2,89	3,0
	<hr/> 100,00	

Mit feuchtem Silberoxyd gibt das Dijodaethylhomo-

¹⁾ Von der bei der Verbrennung erhaltenen 5,7 $\%$ H sind 0,3 $\%$ für das besonders in Rechnung gesetzte Krystallwasser abgezogen.

einchonidin eine jodfreie Ammoniumbase; dieselbe ist leicht löslich in Wasser, wird aus der Lösung ihrer Salze durch Ammoniak und Aetzkalklösung nicht gefällt, reagirt stark alkalisch und zieht Kohlensäure aus der Luft an. Mit Säuren bildet sie krystallisirbare, in Wasser leicht lösliche Salze: Das salzsaure Salz krystallisirt beim Eindampfen der mit Salzsäure neutralisirten Lösung in Nadeln.

0,470 gr. bei 100° getrocknet gaben 0,1577 gr. AgCl oder 8,3% Chlor; diese Zahlen stimmen annähernd zu der Formel: $C_{19}H_{22}N_2O \cdot 2 C_2H_5 \cdot OH, Cl$, welche 8,86% Cl verlangt.

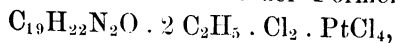
Mit Salzsäure und Platinchlorid gibt die neue Base ein rothgelbes Doppelsalz, das in vielem kochenden Wasser löslich ist und unter dem Mikroskop betrachtet prismatische Krystalle bildet.

Bei 140—150° getrocknet verliert das Platindoppelsalz ein Molekül Krystallwasser.

0,5270 gr. lufttrocken gaben 0,0133 gr. Wasser oder 2,52%;

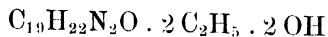
0,5112 gr. bei 150° getrocknetes Salz gab 0,1343 gr. Platin oder 26,27% Pt.

Es führen diese Zahlen zu der Formel:



der ein Platiningehalt von 25,9% Pt entspricht.

Die neue Base würde danach als ein Diammoniumoxydhydrat von der Formel:



anzusprechen sein: Ihre eingehende Untersuchung wird im hiesigen Laboratorium fortgesetzt.

Von den Chinaalkaloiden wird angegeben, dass ihre Jodaethyl-Verbindungen durch Aetzkalkalien nicht angegriffen werden: Herr Prof. Claus veranlasste mich, auch nach dieser Richtung hin das Verhalten von

Jodaethylhomocinchonidin gegen Alkalien

zu prüfen.

In einer wässrigen Lösung von Jodaethylhomocinchonidin bewirkt weder Ammoniak noch Kali-Natronlösung einen Niederschlag, wie dies bei den Jod-Aethylverbindungen der übrigen Alkaloide der Chinarinde ebenfalls nicht geschieht, vorausgesetzt, dass nicht grosser Ueberschuss von Aetzkali angewandt worden.

Im letztern Fall zeigte Strecker¹⁾ für das Chininjodaethyl, dass ein Niederschlag entsteht, der jedoch daher rührt, dass das Jodaethylchinin in der Lauge unlöslich ist, und sich als solches ausscheidet.

Uebergiesst man Jodaethylhomocinchonidin, am besten Krystallnadeln, wie sie sich aus concentrirter Lösung ausgeschieden haben, in der Kälte mit einem Ueberschuss von Aetzkalilösung, so trübt sich die Masse,

¹⁾ A. cr. O. Seite 165.

die feinen Nadeln werden stumpf und beim Schütteln backt die Masse zusammen, indem die Trübung nach und nach verschwindet.

Löst man jedoch die verändert aussehenden Nadeln wieder in Wasser, so erhält man beim Erkalten der heissen Lösung die unveränderten seidenen Nadeln der Jodaethylverbindung wieder.

Aether entzieht der alkalischen Lösung nur äusserst wenig eines gelblichen Oels.

Ganz anders verhält es sich beim längern Erwärmen mit conc. Kalilauge. Die zusammengeballte Masse, auf dem Wasserbad eine Zeit lang mit Alkalilösung behandelt, verwandelt sich bald in ein Oel, das zu Boden sinkt, aber auch dieses ergibt sich, von der Lauge getrennt und in heissem Wasser gelöst, als noch zum grössten Theil aus unveränderter Jodaethylverbindung bestehend. Erst nach mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad ist die Zersetzung vollständig, das Oel, jetzt specifisch leichter, schwimmt auf der Lauge, und Aether entzieht derselben sämmtliches Oel, das kein Jod mehr enthält. Destillirt man in der ätherischen Lösung den grössten Theil des Aethers ab und lässt die Lösung langsam an der Luft verdunsten, so erstarrt die Masse nach einigen Tagen zu einem Krystallbrei, bestehend aus langen Nadeln. Presst man diese, um sie von der gefärbten Mutterlauge zu trennen, mit Fliesspapier ab, und krystallisirt sie aus Alkohol um, am besten so, dass man dieselben in wenig Alkohol löst, etwas erwärmt und so viel Wasser hinzufügt, bis die warme Lösung sich zu trüben anfängt, — so erhält man dieselben rein weiss, in langen Nadeln krystallisirt. Mit der Mutterlauge kann man dieselbe Operation mehrmals wiederholen.

Die so erhaltenen reinen Krystalle im Exsiccator

über Schwefelsäure getrocknet schmelzen bei 90—91° ohne Zersetzung zu einer wasserhellen Flüssigkeit. Im Exsiccator verlieren die lufttrocknen Krystalle nicht an Gewicht.

Die aus wässrigem Weingeist mehrmals umkrystallisirten farblosen Nadeln wurden zur Verbrennung benutzt.

Es gaben:

0,2375 gr. 0,1807 gr. Wasser und 0,6845 gr. Kohlensäure = 0,0200 gr. H und 0,18669 gr. C oder 8,4% H und 78,6% C;

0,1714 gr. gaben 0,1290 gr. Wasser und 0,4932 gr. Kohlensäure gleich 0,0143 gr. H und 0,1345 gr. C oder 8,34% H und 78,4% C;

0,2200 gr. gaben 23,7 cc. Stickstoff bei 557^{mm} Druck und 22° C.

Corr. 15,55 cc. = 0,01953 gr. oder 8,89% N.

Diese Zahlen führen zu der Formel $C_{21}H_{27}N_2O$, eines aethylirten Homocinchonidins: Denn

	berechnet	gefunden		
C_{21} = 252	78,02	78,6	78,4	—
H_{27} = 27	8,36	8,4	8,34	—
N_2 = 28	8,67	—	—	8,89
O = 16	4,95	—	—	—
	323	100,00.		

Der etwas zu hohe Kohlenstoffgehalt macht es wahrscheinlich, dass eine geringe Menge Verunreinigung vorhanden war.

Das Aethylhomocinchonidin, wie dieses Alkaloid seiner Entstehung nach wohl genannt werden muss, reagirt in seinen Lösungen alkalisch: Es ist unlöslich in Wasser; Aether und Alkohol, sowie Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff lösen es dagegen leicht auf.

In verdünnten Säuren löst es sich leicht und bildet mit denselben neutrale Salze. Durch Ammoniak und

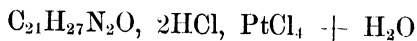
Aetzkali wird es aus den Lösungen seiner Salze wieder gefällt. Nach allen Reactionen ist das Aethylhomocinchonidin also keine Ammoniumbase.

Aethylhomocinchonidin mit Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure neutralisirt, gibt nachdem die Lösung eingedampft, syrupartige Massen, die nach mehreren Tagen zum Theil krystallinisch wurden.

Mit Salzsäure und Platinchlorid erhält man einen gelben Niederschlag, der sich in vielem heissen Wasser löst und aus der Lösung in, unter der Lupe gut erkennbaren Blättchen krystallisirt. Das Platindoppelsalz enthält ein Molekül Krystallwasser, das es beim Erwärmen gegen 150° verliert und begierig wieder anzieht.

0,5940 gr. des lufttrocknen Salzes gaben 0,0167 gr. Wasser oder 2,8%.

0,4443 gr. lufttrocken gaben 0,1173 gr. Platin oder 26,4% Pt;



berechnet	gefunden
1 H ₂ O 2,4	2,8
Pt 26,21	26,4

Das isomere Platindoppelsalz der Aethylammoniumverbindung des Homocinchonidin's enthält, wie oben gezeigt, dagegen 2 Moleküle Wasser, und krystallisirt in prismatischer Form.

Mit Goldchlorid und Salzsäure erhält man einen schönen gelben Niederschlag, der sich sehr schwer in Wasser löst, indem er Zersetzung zu erleiden scheint. Beim Versuch ihn zu trocknen schmolz er weit unter 100° und färbte sich dunkel.

Im Exsiccator getrocknet verlor er eine geringe Menge Wasser, die wahrscheinlich hygroscopisch anhing (0,7%).

0,2998 gr. gaben 0,1474 gr. Gold oder 39,17% Au

$C_{21}H_{27}N_2O$, 2 HCl, 2 AuCl ₃ verlangt	
berechnet	gefunden
Au 39,4	39,17

Das Aethylhomocinchonidin gibt wieder eine Verbindung mit C_2H_5J , denn lässt man die aetherische Lösung des Aethylhomocinchonidin mit Jodaethyl zusammen eine Zeit lang stehen, so scheiden sich feine Nadeln an den Wänden des Gefässes aus.

Diese Nadeln lösen sich in heissem Wasser und krystallisiren aus der Lösung beim Erkalten, den Nadeln der Jodaethylverbindung des Homocinchonidins ähnlich, aus. In der That ist es die Jodaethylverbindung des Aethylhomocinchonidins.

Mit salpetersaurem Silber fällt alles Jod als Jodsilber.

0,1952 gr. bei 105^0 getrocknet gaben 0,0960 gr Jodsilber oder 26,59% J.

$C_{21}H_{27}N_2O$, JC ₂ H ₅ verlangt	
berechnet	gefunden
26,51	26,59

Diese Jodaethylverbindung schmilzt bei 236^0 unter Zersetzung; aus der wässrigen Lösung derselben wird weder durch Ammoniak noch durch Aetzkallilösung ein Niederschlag erzeugt.

Gegen Säuren verhält sich das Aethylhomocinchonidinjodaethyl wie die Jodaethylverbindung des Homocinchonidins.

Längere Zeit mit einem Ueberschuss von Aetzkali auf dem Wasserbad behandelt, wird die Masse braun, es bildet sich ein in Aether lösliches dunkles Oel, eine Probe jedoch mit Salzsäure und Platinchlorid versetzt, gab keinen Niederschlag. Die nähere Untersuchung dieser Reaction muss späteren Versuchen vorbehalten bleiben.

Dijodaethylhomocinchonidin und Alkalien.

Ebenso wie das Jodaethylhomocinchonidin mit den Alkalien in wässriger Lösung keinen Niederschlag hervorbringt, thut dieses auch die Dijodaethylverbindung nicht.

Mit Kali im Ueberschuss aber mehrere Stunden auf dem Wasserbad behandelt, gibt es sein Jod an das Kali ab, indem es sich sehr dunkel färbt.

Eine Probe verlor an das Kali 38% seines Gewichts Jod und hinterliess beim Behandeln mit Aether, in welchem sich die schwarze Masse leicht löst, nur eine geringe Menge unzersetzter Substanz, auf die das Kali, der sie umschliessenden Masse wegen, nicht hatte einwirken können.

Es gelang mir bisher nicht, aus der durch das Kochen mit Kali erhaltenen schwarzen Masse eine reine Substanz zu isoliren.

Salzsäure und Platinchlorid bringen eine Fällung in der Lösung des salzsauren Salzes hervor, der Niederschlag enthielt 7% Wasser, war sehr hygroscopisch und gab beim Glühen 23,75% Platin.

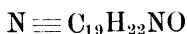
(0,642 gr. lufttrocken gaben 0,044 gr. Wasser; 0,405 gr. gaben 0,0962 gr. Platin.)

Die unhandlichen Eigenschaften der Substanz machten weitere Untersuchungen bisher unmöglich.

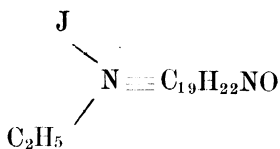
Fasst man in Kürze das Resultat der im Vorhergehenden beschriebenen Versuche zusammen, so ergibt sich, dass sich Homocinchonidin gegen Jodaethyl verhält, wie die übrigen Alkaloide der Chinarinde, indem mit feuchtem Silberoxyd eine Base entsteht, die ganz in ihrem Verhalten den Ammoniumbasen gleicht. Streckker hat aus diesem Grunde die Chinaalkaloide in die Klasse der tertiären Aminbasen gerechnet und wohl mit Recht, denn wenn nun auch, wie aus dem Vorstehenden erhellt, Kali im Ueberschuss bei längerem Erwärmen der Verbindung Jod entzieht, und eine aethylirte Base entsteht, so muss man eben in Anbetracht dessen, dass das Verhalten der Jodaethylverbindung sonst dem der Ammoniumbasen gleicht, annehmen, dass ein neuer Prozess eingetreten ist.

Eine sehr einfache Erklärung der Reaction hat Herr Prof. Claus angegeben: Es findet eine Umlagerung des Aethyls statt, indem an einer Stelle im Kern des Homocinchonidins sich entweder ein Wasserstoffatom gegen C_2H_5 umtauscht oder einfach C_2H_4 anlagert und Jodwasserstoff austritt.

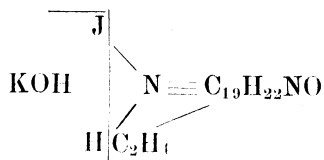
Schematisch ausgedrückt also würde, wenn man nur ein Atom Stickstoff in Betracht zieht, während man sich das andere mit dem übrigen zusammen als ein dreiwertig wirkendes Ganzes denkt, die Formel des Homocinchonidins sein:



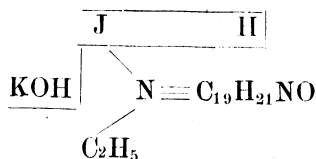
die Anlagerung des Jodaethyl würde nach der Formel vor sich gehend gedacht werden.



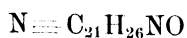
und die Einwirkung des Kalis



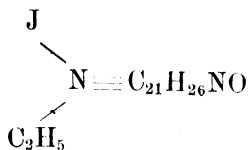
oder



in beiden Fällen resultirt wieder die tertiäre Base:



diese gibt wieder wie die ursprüngliche Base mit Jod-
aethyl eine Verbindung nach dem Schema



Die Versuche mit diesem Körper werden fortgesetzt.

Die Analogie des Homocinchonidin mit den übrigen Chinaalkaloiden im Allgemeinen und besonders im Verhalten der von ihnen derivirenden Ammoniumbasen liess voraussehen, dass auch in Betreff der Zersetzbarkeit mittelst Kali die Jodaethylverbindungen aller Chinaalkaloide sich analog verhalten würden und ein Versuch mit Chinin bestätigte diese Voraussetzung.

Jodaethylchinin nach Strecker's Methode dargestellt wurde mit einem Ueberschuss von Aetzkaliölösung behandelt. Schon bei einer Temperatur von etwa 40° bemerkt man eine Emulsion und dann Abscheidung von Oeltröpfchen. Nach mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad ist die Reaction beendet und alles Jod an das Kali übergegangen. Eine Probe gab 26% J, das die ursprüngliche Substanz an das Kali abgegeben. Die Jodaethylverbindung des Chinins enthält 26,5% J. Durch Schütteln mit Aether erhält man leicht das Oel frei von Jodaethylchinin, ähnlich dem Oel, das man aus Jodaethylhomocinchonidin erhält, nur ist bisher das Aethylchinin nicht zum Krystallisiren gebracht worden. Mit Salzsäure und Platinchlorid erhält man das Platindoppelsalz, das 1 Molekül Wasser enthält.

0,5523 gr. lufttrocken gaben 0,1397 gr. Platin oder 25,28% Pt.

$C_{20}H_{24}N_2O_2$, C_2H_4 , 2 HCl, $PtCl_2$ + 1 H_2O
verlangt 25,23% Pt.

Die Base gleicht nicht mehr dem Chinin, sie gibt

keine Thalleiochininreaction und fluorescirt nicht mehr in schwefelsaurer Lösung.

Durch Aetzalkalien wird das Aethylechinin aus saurer Lösung wieder gefällt und verhält sich überhaupt ganz ähnlich wie das Aethylhomocinchonidin.

Gerade wie das Chinin und Homocinchonidin werden sich wahrscheinlich die übrigen Chinaalkaloide verhalten und sind Versuche darüber im hiesigen Laboratorium im Gange.

Die vorstehende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. Claus im Freiburger Universitäts-Laboratorium ausgeführt.

Es sei mir endlich noch gestattet meinen hochverehrten Lehrern Herrn Professor Dr. A. Claus und Herrn Hofrath Dr. L. von Babo zu danken für ihre stets gütigst gewährte Unterstützung.

Freiburg i. B.

2232

253

